

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092714 A1

- (51) 国際特許分類: B65D 1/00, B32B 9/00, 27/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005231
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 23 日 (23.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-093263 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 吉野工業所 (YOSHINO KOGYOSHO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 高田 誠 (TAKADA, Makoto) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県松戸市 稔台 3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 館野 恭徳 (TATENO, Hironori) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県松戸市 稔台 3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 稲葉 淳一 (INABA, Junichi) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 株

会社 吉野工業所内 Tokyo (JP). 早瀬 太之 (HAYASE, Takayuki) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 株式会社 吉野工業所内 Tokyo (JP). 鈴木 正人 (SUZUKI, Masato) [JP/JP]; 〒2591103 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 株式会社 吉野工業所 基礎研究所内 Kanagawa (JP). 須貝 昌弘 (SUGAI, Masahiro) [JP/JP]; 〒2591103 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 株式会社 吉野工業所 基礎研究所内 Kanagawa (JP). 今井 利男 (IMAI, Toshio) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県松戸市 稔台 3 1 0 株式会社 吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 服部 政夫 (HATTORI, Masao) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号 株式会社 吉野工業所内 Tokyo (JP).

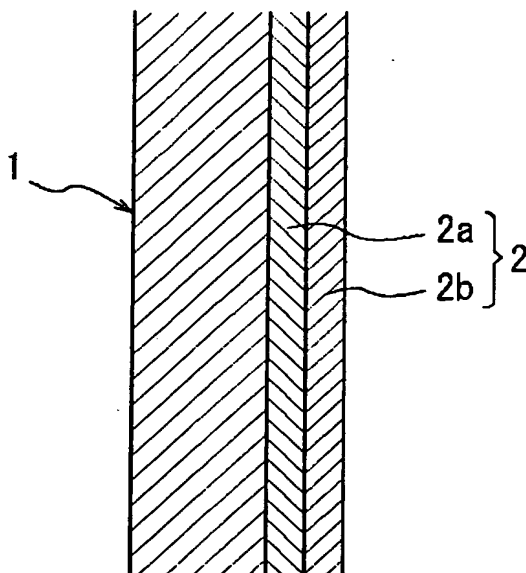
- (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7 F Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: SYNTHETIC RESIN CONTAINER WITH HIGH GAS BARRIER PERFORMANCE

(54) 発明の名称: 高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器



(57) Abstract: Disclosed is a container made of a synthetic resin which has a coating film (2) with high gas barrier performance on the inner and/or outer surface of a container main body. The coating film (2) is at least composed of an organic silicon compound layer (2a), which is arranged on the surface of the container main body and contains nitrogen, silicon, carbon, hydrogen and oxygen, and a silicon oxide compound layer (2b) mainly containing a silicon oxide compound.

(57) 要約: 容器本体の内表面及び／又は外表面に、ガスバリア性の高い被膜 (2) を有する合成樹脂製の容器において、少なくとも前記被膜 (2) を、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層 (2a) と、酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層 (2b) にて構成する。



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエチレンテレフタレート製ボトル、いわゆるPETボトルに代表される合成樹脂製容器に関するものであり、該容器へのガスの透過、特に酸素ガス、炭酸ガスの透過を防止して、内容物の品質の安定保持を図ろうとするものである。

背景技術

- [0002] 近年、清涼飲料や酒、油、醤油等を入れる容器としては廃棄、搬送、リサイクル等において取り扱いが容易であることから合成樹脂製のブロー容器が多用されている。この種の容器は、ガラス製の容器に比較して酸素ガスや炭酸ガスが透過するのが避けられないことから、内容物の品質を維持できるいわゆる、シェルフライブが短い不具合があった。
- [0003] このような問題に対処する技術として、例えば特開2000-109076号公報には、ボトルの内面に蒸着あるいはスパッタリングによってガスバリア性の高い被覆(SiO_2)をコーティングした容器が提案され、他にも、珪素、炭素及び酸素を含み容器本体の表面に位置する化合物膜と、該化合物膜の表面に位置する酸化珪素化合物の二層膜とした容器等が提案されている。このような容器は、コーティングを施していない容器に比較して酸素バリア性(PETボトル酸素バリア性)を数倍以上向上させることができ、内容物の品質を安定保持することが可能になるとされているが、最近では、より長期にわたる安定保持を実現すべく、ガスバリア性の一層の改善が求められている。

発明の開示

- [0004] 本発明の課題は、より高いガスバリア性を有する新規な合成樹脂製容器を提案するところにある。
- [0005] 本発明は、容器本体の内表面又は外表面の少なくとも一方に、ガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、
少なくとも前記被膜は、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層と、この有機系珪素化合物層の表面に位置し酸化珪

素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層からなることを特徴とする高いバリア性を有する合成樹脂製容器である。

[0006] 本発明によれば、容器本体の表面(内外面)に、被膜の第一層として窒素を含有する有機系珪素化合物層を位置させ、該有機系珪素化合物層の表面に第二層として酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層を成膜することにより、二種の膜の相乗効果でもってガスバリア性が著しく改善されるものである。

[0007] 上記の構成になる容器において、有機系珪素化合物層及び／又は酸化珪素化合物層は蒸着膜とするのが好ましく、その屈折率は1.3～1.6の範囲にあるものが特に望ましい。

図面の簡単な説明

[0008] 以下、図面を用いて本発明をより具体的に説明する。

[図1]図1は、本発明に係る合成樹脂製容器の要部断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 図1は二軸延伸ブロー成形によって成形されたPETボトルの要部をその断面について示し、参照数字1は容器本体を構成する壁部、2は壁部1に設けられ容器内又は容器外へのガス(特に酸素ガスや炭酸ガス等)の透過を防止するバリア性の高い被膜である。

[0010] 被膜2は窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含み、容器本体1の外表面に位置する有機系珪素化合物層2aと、該有機系珪素化合物層2aの表面に位置し、酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層2bからなる。

[0011] 上記の被膜2を構成する層のうち、有機系珪素化合物層2aについてはその層を形成する際に不活性ガス(Ar等の希ガス元素)の代りに窒素ガスを添加して該化合物層2aを、窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含んだ層にすることにより、ガスバリア性がさらに向上したバリア容器となる。

[0012] ここに、珪素、炭素及び酸素を含む従来の有機系珪素化合物層はその層自体ほとんどガスバリア性を示すことがなく、本発明における有機系珪素化合物層2aについても上記従来の有機系珪素化合物層と同様であって、この点については大きな相違は見られない。

- [0013] しかしながら、従来の有機系珪素化合物層の表面にガスバリア性を有する化合物層(酸化珪素を主成分とするもの)を成膜した場合においては、該化合物層が本来もつガスバリア性を単に示すのみであって、本発明において得られるような二種の膜の相乗効果によるガスバリア性の著しい改善は期待できない。

実施例 1

- [0014] PETボトルの表面に高周波パルスを用いたプラズマCVD法により被膜を被成して該PETボトルの酸素バリア性(酸素透過性、及び水分透湿度)について調査を行った。その結果を表1, 2にそれぞれ示す。なお、プラズマCVDにおけるパルス放電条件は、On: 0.1 sec, Off: 0.1 secである。
- [0015] 表1は、有機系珪素化合物層を設けるにあたってArガスを使用した場合の結果を示し、表2は有機系珪素化合物層を設けるにあたって窒素ガスを使用した場合の結果を示す。表1, 2中、「DEPO」は放電時間(例えば8はパルス放電8 secの意)であり、「HMDSO」はヘキサメチルジシロキサンであり、ガス流量の「sccm」は0℃, 1気圧の状態で1分間に流れるガス量(cc)の意である。
- [0016] また、「原料ガスの組成比」はHMDSO, 酸素, 窒素, アルゴン等のガスが混合された状態の比であり、「透湿度40℃-75%RH」は保管環境の温度と相対湿度であり、「BIF」は未成膜品と比較したバリア改良率(Barrier Improvement Factor)である。

[0017]

表 1

試験項目	成 膜 条 件											膜厚 (Å)	接触角 g (°)	屈折率	透過度40℃-75%RH		備考		
	2層成膜	RF出力 (w)	DEPO (sec)	ガス流量 (sccm)			真空度 (Pa)	原料ガスの組成比 (%)											
				HMDSO	酸蒸	アルゴン		窒素	Si	O	C				H	A r		N	cc/day・本
未成膜	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0422	—	比較例	
第一層のみ	—	300	8	20.0	—	20	—	2.0	7	4	21	64	4	0	0.0203	—	0.0419		
第二層のみ	—	450	12	5.0	20	—	—	13.0	6	26	17	51	0	0	0.0016	13.3	0.0331		1.28
2層成膜	第一層	300	8	20.0	2	20	—	12.0	7	4	21	64	4	0	0.0016	12.3	0.0284		1.49
	第二層	400	12	5.0	20	—	—	13.0	6	26	17	51	0	0					

比較例

[0018]

表 2

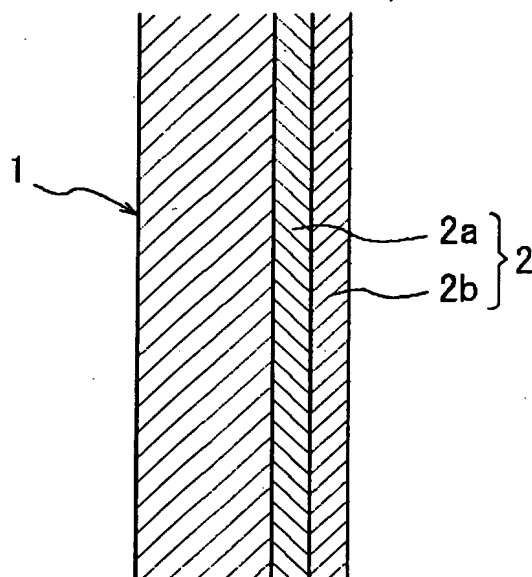
試験項目	成 膜 条 件												膜厚 (Å)	接触角 θ (°)	屈折率	透過率 40℃・75%RH		備考						
	2層成膜	RF出力 (w)	DEPO (sec)	ガス流量 (sccm)		真空度 (Pa)	原料ガスの組成比 (%)																	
				HMDSG	酸素		アルゴン	窒素	S1	O	C	H				A r	N							
未成膜	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例						
第一層のみ	—	300	8	—	—	20	—	20.0	—	20	7	3	21	62	0	7	0.0214		457	93.1	1.5	0.0400	—	
第二層のみ	—	450	12	—	—	—	—	5.0	20	—	—	6	25	17	51	0	0		0.00156	215	30.0	1.4	0.0331	1.28
2層成膜	第一層	300	8	—	—	20	—	20.0	2	—	20	7	4	20	62	0	7	0.0012	714	30.2	—	0.0242	1.74	適合例
	第二層	450	12	—	—	20	—	5.0	20	—	—	6	25	17	51	0	0							

- [0019] 表1, 2より明らかなように, 本発明に係る容器(表2の二層成膜)においては, Arガスを添加して有機系珪素化合物層を成膜した容器(表1の二層成膜)に比べて酸素バリア性(BIF値)が1.3倍程度, また, 水分バリア性(透湿度, BIF値)が1.2倍程度向上しており, PETボトル単体の容器や, 酸化珪素化合物を主成分とする層のみを成膜したPETボトルよりも酸素バリア性及び水分バリア性がさらに向上することが確認できた。
- [0020] 上述したところから明らかなとおり, 本発明によれば, より高いガスバリア性を備え, 内容物の保存性に優れた合成樹脂製容器を提供できる。

請求の範囲

- [1] 容器本体の内表面又は外表面の少なくとも一方に、ガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、
少なくとも前記被膜は、容器本体の表面に位置し窒素、珪素、炭素、水素及び酸素を含む有機系珪素化合物層と、この有機系珪素化合物層の表面に位置し、酸化珪素化合物を主成分とする酸化珪素化合物層からなることを特徴とする高いバリア性を有する合成樹脂製容器。
- [2] 前記有機系珪素化合物層及び／又は酸化珪素化合物層が、蒸着膜である請求項1記載の容器。
- [3] 前記有機系珪素化合物層及び／又は酸化珪素化合物層の屈折率が1.3～1.6の範囲である請求項1又は2記載の容器。

[図1]

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B65D1/00, B32B9/00, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B65D1/00, B32B9/00, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-104352 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1, 2
Y	JP 8-175528 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; tables 6 to 7 & EP 719877 A1 & US 2002/58115 A1	3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2005 (13.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B65D 1/00, B32B 9/00, B32B 27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B65D 1/00, B32B 9/00, B32B 27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-104352 A (凸版印刷株式会社) 2003.04.09,全文,第1-2 図(ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 8-175528 A (東洋製罐株式会社) 1996.07.09,【特許請求の範囲】, 表6-7 & EP 719877 A1 & US 2002/58115 A1	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷治 和文

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

3N

9422